Ueber einige Ammoniaksalze,

vom

Apotheker Gempt in Steinfurt.

Kohlensaures Ammonium.

Herr Apotheker Th. Martius macht im 15ten Bande des Repertoriums für die Pharmacie zuerst auf die Verschiedenheit des im Handel, angeblich aus England, kommenden kohlensauren Ammoniums aufmerksam, und äußert sich dann dahin, daß dasselbe selten ein reines, einfach kohlensaures Salz (Carbonas ammonicus) sey: sondern entweder ganz oder doch zum Theil aus dem doppelkohlensauren Salze (Bicarbonas ammonicus) bestehe.

Dagegen führt Herr E. Dingler im 1sten St. des 8ten B. des Trommsdorffschen neuen Journals für die Pharmacie einige Versuche an, nach deren Resultate derselbe das Vorkommen eines Bicarbonats in einer festen, derben Masse für unmöglich hält, und deshalb alles im Handel vorkommende kohlensaure Ammonium für ein einfach kohlensaures Salz (aus 44 Ammoniak und 56 Kohlensäure) erklärt, welches auch nicht ein doppelkohlensaures Salz eingemischt enthalten könne. — Inzwischen suchte Herr Dingler durch seine Versuche nur das constante

ſtante Verhältniß der Kohlenſäure zu beweiſen, ohne in dieſer Hinſicht auch den Gehalt an reinem Ammoniak, welcher doch wohl in pharmaceutiſcher Hinſicht der eigentlich wichtige iſt, beſonders zu erforſchen. Nach der Analogie kann man freilich, bei einem conſtanten Verhältniß der Kohlenſäure, auch nur ein ſtets gleichmäßig proportionale Menge Ammoniak erwarten; zudem wurde ſtets eine Menge Kohlenſäure gefunden, welche grade zur Bildung eines Carbonats hinreichend war: dadurch iſt aber noch nicht der zur Conſtitution eines ſolchen Salzes nöthige Ammoniakgehalt ſtreng erwieſen. Da die Kohlenſäure ſich in zwei Verhältniſſen mit dem Ammoniak verbindet: ſo kann man es noch immer in Zweifel ziehen, ob auch das vom Herrn Dingler unterſuchte kohlenſaure Ammonium den für die gefundene Menge Kohlenſäure nöthigen Antheil Baſe zur Conſtitution eines einfach kohlenſauren Salzes enthalten habe.

Die verſchiedene Sättigungscapacität des im Handel vorkommenden kohlenſauren Ammoniums aus Erfahrung kennend: war ich der Anſicht des Herrn Martius gleich beigetreten, und dadurch zu einigen Zweifeln gegen die Richtigkeit der Folgerungen, welche Herr Dingler aus ſeinen Verſuchen zieht, geleitet worden. — Eine ſpätere, in Folgendem mitgetheilte Erfahrung, nebſt einigen durch dieſelbe veranlaßten Verſuchen, bewieſen mir dann auch, daß die Bemerkungen des Herrn Martius allerdings gegründet ſeyen.

Es

Es kam mir jüngst eine Parthie kohlensaures Ammonium vor, welches sich, schon in seinem äußern Verhalten, bedeutend von dem gewöhnlich in derben, schweren Massen vorkommenden Salze verschieden zeigte. Dasselbe bildete theils ziemlich feste, theils leicht zerreibliche Stücke von vier bis acht Unzen Schwere. Die festen Stücke bildeten nicht, wie gewöhnlich, eine gleichförmige, derbe, an den Kanten etwas durchscheinende Masse: sondern diese war von geringerer Härte, und zeigte deutlich abwechselnd weißere, gleichsam pulvrige, und dann mehr feste etwas durchscheinende Lagen. Die losern Stücke waren ohne eigentlichen Zusammenhang, so wie aus einem krystallinischen Pulver bestehend und schon mit den Fingern zu zerdrücken. Der Geschmack dieser beiden Sorten war nur geringe reizend; verglichen mit dem, eines in derber Masse vorkommenden Salzes, fast salzig zu nennen.

Dieses auffallend abweichende physische Verhalten bewog mich, das neu erhaltene Salz einer vergleichenden chemischen Untersuchung mit einem in sehr schweren, derben Massen vorkommenden kohlensauren Ammonium, zu unterwerfen. Letzteres werde ich zur Vermeidung der öftern weitläuftigen Wiederholung bei den Versuchen unter A. aufführen: die festern Stücke des neu erhaltenen Salzes mit B. und die losere Masse desselben mit C. bezeichnen.

Bei den Berechnungen habe ich immer die neuesten al-

alphabetischen Tafeln über die Atomengewichte von Berzelius zu Grunde gelegt.

A.

B und C., von jedem eine kleine Menge, wurden mit Salpetersäure neutralisirt, jede der Flüssigkeiten in zwei Theile getheilt, und dann mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Baryt versetzt. Ersteres Reagens verursachte in beiden Fällen keine Trübung und deutete demnach auf völlige Abwesenheit einer salzsauren Beimischung; letzteres trübte sowohl die mit B. als die mit C. neutralisirten Laugen, in völlig gleichem, aber nur sehr geringem Grade. Daher wurden von jedem Salze 50 Gran vermischt, mit Salpetersäure in geringem Ueberschuß neutralisirt, und die Flüssigkeit dann mit einer hinreichenden Menge salpetersaurer Barytauflösung niedergeschlagen. Der entstandene schwefelsaure Baryt, nach hinreichendem Aussüßen auf einem 4 Gran schweren Filtro gesammelt, hatte nach gehörigem Trocknen das Gewicht desselben um 1,75 Gr. vermehrt, in welcher Menge 0,60 Schwefelsäure enthalten sind, und demnach 1,12 krystallisirten, schwefelsauren Ammoniums angezeigt werden. Eine solche geringe Beimischung darf wohl nur als zufällig angesehen werden.

B. 1.

Von A 10 Grän zerrieben, mit einer Drachme kalten Wassers übergossen, lösten sich nach gelindem Schütteln bald auf, ohne ein Entweichen von Luftblasen bemerken zu lassen:

sen: auf den Zusatz eines gleichen Theils siedenden Wassers ward dieses aber in geringem Grade bemerkbar.

2.

B, 10 Gran, mit einer Drachme kalten Wassers übergossen, löste sich nicht sobald auf, und gab auch schon während des Schüttelns mit demselben einige Luftblasen, welche auf den Zusatz dergleichen Menge siedenden Wassers ein gelindes Aufbrausen verursachten.

3.

C, 10 Gran, wie in dem vorigen Versuche behandelt, verhielt sich gleich; nur war das Aufbrausen, auf den Zusatz des siedenden Wassers, stärker.

Dieses Aufbrausen, auf den Zusatz des siedenden Wassers, deutete schon an, daß in allen drei Salzen ein Bicarbonat enthalten seyn konnte. Um nun dieses durch den Gehalt an reinem Ammoniak zu erforschen, wählte ich die Sättigung mittelst einer Schwefelsäure von 1,838 Eigenschwere, welche nach Dalton's Tabelle 75 % trockner Säure enthält; vor dem Gebrauche wurde dieselbe mit dem vierfachen Gewicht Wasser verdünnt.

C. 1.

A, 100 Gran, aus dem Innersten der Masse genommen, erforderte zur genauen Sättigung 490 Gran der verdünnten Säure, in welchen sich 98 Gran der concentrirten oder 73,5 Gran trockner Schwefelsäure befinden.

Das Atomengewicht der Schwefelsäure ist = 501,16, des Ammoniaks = 214,57. Die zur Sättigung verbrauch-

brauchten 73,5 Schwefelsäure zeigen also 31,46 Ammoniak an.

2.

A, 100 Gran, von dem äußern, pulvrigen Anfluge genommen, welcher sich immer auf der festen Masse bildet, und welcher von den, zu dem vorigen Versuche genommenen, Stücken gelinde abgeschabt war, erforderte nur 390 Gran zur genauen Sättigung. Die in dieser Menge verdünnter Säure enthaltenen 78 Gran concentrirter oder 58,5 trockner Säure mußten aufgenommen haben 25,04 Ammoniak.

3.

B, 100 Gran nahmen zur genauen Neutralisation 420 Gran der verdünnten oder 48 der concentrirten, gleich 63 Gran trockner Schwefelsäure auf: enthielt demnach 26,97 Ammoniak. —

4.

C, 100 Gran sättigten nur 370 Gran der verdünnten Säure, in welcher 74 concentrirter oder 55,5 trockner Säure enthalten sind. Diese müssen 23,76 Ammoniak entsprechen.

Die nach diesen Versuchen gefundene, auffallend verschiedene Sättigungscapacität bewieß hinreichend das Variirende des Gehalts an reinem Ammoniak. Der unter C. 1. angestellte Versuch ließ aber an der Güte des, zu der vergleichenden Untersuchung genommenen, für tadelfrei gehaltenen, kohlensauren Ammoniums zweifeln: da

das-

daſſelbe, wenn es, der gewöhnlichen Anſicht zu Folge, als reines Carbonat betrachtet wird, 43,79 % Ammoniak enthalten mußte, die Berechnung aber nur 31,46 % ergab. Dieſes bedeutende Deficit, von 12,33 %, bewog mich, nach dem von der Preußiſchen Pharmacopoe angegebenen Verhältniſſe, das kohlenſaure Ammonium, aus einem Gemiſch von 8 Unzen Salmiak und 12 Unzen Kreide, zu ſublimiren. Der von dieſer Menge erhaltene Sublimat wog beinahe 7½ Unze, bildete dünne ſehr feſte Rinden, und gab mit Salpeterſäure neutraliſirt, und mit ſalpeterſaurem Silber verſetzt, die Abweſenheit unzerſetzt aufgeſtiegenen Salmiaks zu erkennen. Hundert Gran dieſes kohlenſauren Ammoniums erforderten zur Sättigung genau dieſelbe Menge Schwefelſäure, welche ein gleiches Gewicht des, unter A. bezeichneten Salzes neutraliſirt hatte: wodurch alſo der gleiche Ammoniakgehalt bewieſen war. —

D.

Die Kohlenſäure wurde aus dem mittelſt Barytwaſſer erzeugten kohlenſauren Baryt berechnet. Herr Martius ſchlägt in dieſer Hinſicht den eſſigſauren Baryt vor: das Experiment zeigt aber, daß ſo wenig dieſer, als irgend ein andres Barytſalz zur Beſtimmung des Kohlenſäuregehalts eines Bicarbonats dienen könne. — Schon das unter A. bezeichnete Salz gab in Berührung mit einer ſehr verdünnten, eſſigſauren Barytauflöſung einige Luftblaſen, während die unter B. und C. angeführten

Sal-

Salze förmliches Aufbrausen verursachten. Es kann diese Methode nur dann ihre Anwendung finden, wenn man dem zu prüfenden, kohlensauren Ammonium, vor der Versetzung mit dem Barytsalze, eine hinlängliche Menge Aetzammonium hinzufügt, um das vielleicht gegenwärtige Bicarbonat zum Carbonat zurückzuführen, und nächstdem erst mit genanntem Reagens niederschlägt.

D. 1.

A. 25 Gr., fein zerrieben, wurden zu einer klaren, erkalteten Auflösung von 90 Gran etwas feuchten, krystallisirten Aetzbaryts in 12 Unzen Wasser gesetzt, während 5 Minuten in einem wohl verkorkten Glase tüchtig geschüttelt und dann zum Absetzen bei Seite gestellt. Nach zwölfstündiger Ruhe verrieth die, über dem Niederschlage befindliche, klare Flüssigkeit, durch Trübung auf hinzugefügtes kohlensaures Ammonium, die völlige Abscheidung der Kohlensäure, worauf dieselbe vorsichtig abgegossen ward. Der entstandene, kohlensaure Baryt wurde darauf mehreremal mit siedendem, destillirtem Wasser ausgewaschen, auf einem Filter möglichst schnell gesammelt, nochmals mit dem siedenden Wasser ausgesüßt, dann getrocknet und einer mäßigen Rothglühhitze unterworfen. So wog derselbe 62½ Gran; diese für 100 Gran kohlensaures Ammonium viermal genommen, giebt 250 Gran.

100 Gran kohlensauren Baryt enthalten 22,34 Kohlensäure; also diese 250 Gran 55,85 Gran Kohlensäure.

2.

B. 25 Gran, wie in dem vorigen Versuche behandelt, gaben 68 Gran kohlensauren Baryt, welche viermal genommen 272 Gran, und in diesen 60,76 Kohlensäure für 100 des Salzes angeben.

3.

C. 25 Gran gaben nach völlig gleicher Behandlung an kohlensauren Baryt 70 Gran, welche 62,55 % Kohlensäure in diesem Salze anzeigen.

Setzen wir nun diese, nach diesen Versuchen berechneten, verschiedenen Quanta Ammoniak und Kohlensäure zusammen, so finden wir:

1) in A. 31,46 % Ammoniak, und 55,85 % Kohlensäure, wonach man dasselbe betrachten könnte, als ein Gemisch von 44,27 Carbonat und 48,51 Bicarbonat und die fehlenden 7,15, welche nicht nachgewiesen werden können, höchst wahrscheinlich für Wasser in Rechnung bringen muß.

2) B. zeigte in 100, 26,97 Ammoniak und 60,67 Kohlensäure; daher dieses angesehen werden kann, als ein Gemisch von 14,85 Carbonat und 81,56 Bicarbonat, wo man dann auch die fehlenden 2,59 für Wasser ansetzen muß.

3) C. zeigte in 100 Theilen, 23,76 Ammoniak und 62,55 Kohlensäure, stimmt also in den Bestandtheil-Verhältnissen fast mit dem, in den Tafeln, für das Bicarbonas ammonicus cum aqua gegebenen, überein.

Aus

Aus Allem dieſem glaube ich folgern zu dürfen:

1) daß der variirende Gehalt an Ammoniak und Kohlenſäure bei dem im Handel vorkommenden, kohlenſauren Ammonium beſtätigt ſey;
2) daß dasjenige Salz, welches in durchaus gleichförmigen, ſchweren, derben Maſſen vorkommt, völlig mit dem, nach der Preußiſchen Pharmacopoe bereiteten übereinſtimme;
3) daß dieſe beiden, oder vielmehr das offizinelle, kohlenſaure Ammonium, nicht als reines Carbonat betrachtet werden dürfen: da ſie 12,33 % Ammoniak, der Berechnung zu Folge, zu wenig enthalten, um als reines Carbonat betrachtet werden zu können, obgleich ſie im Kohlenſäuregehalt faſt mit denſelben übereinſtimmen.

Sehr auffallend iſt dieſe Uebereinſtimmung im Kohlenſäuregehalt mit dem Carbonat, inzwiſchen läßt ſich der zu deſſen Conſtitution proportionale Gehalt an Ammoniak nicht nachweiſen: dann ſprechen auch die Erſcheinungen, welche, in den Verſuchen unter A. und D, bei Behandlung des Salzes mit reinem Waſſer und einer Barytſalzauflöſung beobachtet wurden, für die Gegenwart eines Bicarbonats.

In Klaproth's chem. Wörterb. Supplem. B. II., findet ſich die ſchon von Davy, bei den Analyſen des kohlenſauren Ammoniums gemachte Erfahrung, über den unbeſtimmten Gehalt deſſelben, mitgetheilt. Davy fand

 nem-

nemlich, daß das Verhältniß, in verschiedenen Arten des Salzes, von 20 bis 50 Theilen Alcali in hundert Theilen Salz variiren könne: war die Temperatur, bei welcher das Salz gebildet wurde, niedrig, so waren Wasser und Kohlensäure in reichlicher Menge vorhanden; war die Temperatur hingegen hoch, so war die Menge des Alcalis größer.

Herr Dingler fand zwar, daß selbst einfach kohlensaures Ammonium, in Kohlensäuregas eingeschlossen, nichts von demselben absorbirte; daß auch die Kohlensäuremenge nicht vermehrt werde, im Fall ein großes Uebermaaß von kohlensaurem Kalk, zur Zersetzung des Ammoniaksalzes, genommen war. Die Erfahrungen des englischen Chemikers lassen sich aber nicht ganz bezweifeln, wenn auch der Ammoniakgehalt nicht so bedeutend verschieden vorkommen sollte. Es scheint mir wenigstens noch durch mehrere Versuche erforscht werden zu müssen, ob auch das kohlensaure Ammonium stets so bestimmt gleich in seinen Bestandtheilen, wie Herr Dingler glaubt, erhalten werde; und ob sich nicht ein reines Carbonat bilden könne, wenn man nicht mehr als die zur Zersetzung des Ammoniaksalzes erforderliche Menge kohlensauren Kalk anwendet; und dann, ob auch ein Uebermaaß von kohlensaurem Kalk ohne Einfluß auf dem Sublimat sey.

Die Preußische Pharmacopoe schreibt bekanntlich ohngefähr die doppelte Menge der, zur Zersetzung des Salmiaks nöthigen Menge, Kreide zu viel war; wes-

halb

halb es zuvor zu untersuchen seyn möchte, ob man in den Apotheken, in welchen diese Vorschrift befolgt werden muß, auch ein reines Carbonat erwarten darf. Mehrere Versuche können darüber nur entscheiden, und ich wünsche hierdurch nur erfahrne Pharmazeuten zu bewegen, den Ammoniakgehalt des offizinellen kohlensauren Ammoniums genau zu bestimmen.

Den mitgetheilten Erfahrungen Davy's zufolge trage ich Bedenken, die von mir gefundene Sättigungscapacität als die bestimmt richtige anzunehmen: obgleich ich der Uebereinstimmung meiner, öfters wiederhohlten, Versuche in so weit trauen darf, daß der Ammoniakgehalt des offizinellen, kohlensauren Ammoniums nie 43,79 % betragen werde. Zu den Versuchen bezog ich das kohlensaure Ammonium aus allen mir zu Gebote stehenden Quellen, und erhielt dann in der Regel schwere, derbe Massen, deren Inneres stets eine gleiche, und nie eine größere, als die angeführte Sättigungscapacität, oder 31,46 % Ammoniak zeigte, also völlig mit dem, nach der Preußischen Pharmacopoe, bereiteten übereinkam. Verschiedentlich kamen mir aber auch Salze vor, welche nicht durchaus gleichförmig, von einem minder festen Zusammenhange, und mit einer dicken, pulvrigen Rinde belegt waren: diesen zeigten dann allemal eine geringere Sättigungscapacität und variirten von 24 bis 28 Procent Ammoniak.

Wenn einmal der Ammoniakgehalt des offizinellen kohlensauren Ammoniums genau bestimmt ist, so wird die

Er-

Erforschung der Sättigungscapacität das leichteste und sicherste Mittel zur Prüfung seyn: nur müßte man dann die äußere pulvrige Rinde entweder für sich untersuchen, oder dieselbe mit der festen Masse genau vermischen.

Liq. ammonii acetici.

Herr Apotheker Martius fühlt sich wegen der Verschiedenheit des kohlensauren Ammoniums bewogen, statt desselben das flüssige Aetzammonium zur Bereitung dieses Präparats vorzuschlagen. Die Befolgung dieser Methode soll den Vortheil einer bestimmtern, gleichen Concentration des Präparats, und den einer leichter und genauer zu erlangenden Sättigung mit sich führen. Dieses letztere ist allerdings wahr; den zuerst für dieses Verfahren angeführten Grund muß ich aber bezweifeln. Ein kleiner Irrthum in dem Sp. G. der Aetzammonflüssigkeit könnte eine große Differenz in der Concentration des Liq. ammonii acetici herbeiführen. Und dann steht es noch dahin, ob man auch ein Präparat erhalten werde, welches dem, durch Sättigen des kohlensauren Ammoniums, bereiteten, völlig gleich ist. Dieses enthält allemal noch Kohlensäure, und besitzt einen eigenthümlichen characteristischen Geruch, welche beide jenes, nach Herrn Martius bereitete, Präparat völlig entbehrt.

Besser scheint mir die gehörige Concentration des Liq. ammonii acetici bestimmt zu werden; entweder durch das specifische Gewicht, welches ein hinlänglich genaues

nanes Resultat giebt; oder durch Berechnung des Ammoniakgehalts in anzuwendenden kohlensauren Ammonium mittelst einer in ihrem Gehalte genau bekannten Schwefelsäure. Man wird dann durch einfache Rechnung leicht finden, wie viel man von einem Salze, welches eine geringere Sättigungscapicität zeigt, gegen ein gutes kohlensaures Ammonium mehr nehmen müsse, um den Liquor ammonii acetici gleich concentrirt zu erhalten. — Es erforderten z. B. in den oben unter B. 1. und 3. angestellten Versuchen 100 Gr. A. 73,5 trockner Schwefelsäure, und C. 100 Gran nahmen zur Sättigung nur 55,5 derselben Säure auf: wonach erhellt, daß ich von diesem Salze gegen jenes in dem Verhältnisse von 132 : 100 mehr nehmen müsse, um eine gleiche Menge reinen Ammoniaks zu haben; oder zur Bereitung von 2 Pfund Liq. ammonii acetici werden 3 Unzen ammonium carbonicum erfordert, zu derselben Menge müssen aber von C. 5 Unzen 7 Drachmen und 40 Gran genommen werden.

Tartarus ammoniatus.

Die Bereitung desselben durch Abdampfen der Salzlauge bis zur Trockne, liefert bekanntlich ein Präparat, welches eine bedeutende Menge regenerirten Weinsteins enthält. Bucholz empfiehlt daher in seinem practischen Handbuche, nach Westrumb's Angabe, den Weg der Krystallisation zu wählen. Da die Sättigung aber noch immer in der Wärme vorgenommen werden muß, so ist

noch

noch nicht allem Uebel ganz vorgebeugt: selbst während der Saturation entweicht schon eine bedeutende Menge Ammonium. Dieses schadet jedoch der Güte des Präparats nicht, und unangenehmer ist es, beim Abdampfen der neutralen Salzlauge allemal einen Niederschlag von Weinstein zu erhalten, der, wenn man auch zu dessen Wiederauflösung freies kohlensaures Ammonium hinzufügt, fast immer mehr oder weniger die Krystalle verunreinigt.

Diese wirklich unangenehmen Nachtheile veranlaßten mich zu dem Versuche: den Weinstein durch flüssiges Aetzammonium zu sättigen, und die concentrirte, neutrale Salzlauge durch Weingeist zu entwässern, um so die Krystallisation zu bewirken. Nach diesem, in Folgendem mitgetheilten Verfahren, erhielt ich auch eine schöne Krystallisation.

Nach Berzelius Tafeln besitzt der Weinstein die Zahl 4742,66; in dieser Menge sind 2 At. Weinsteinsäure = 1668,98 durch eine gleiche Atomenzahl Ammoniak = 429,14 zu sättigen.

Eine Aetzammonflüssigkeit von 0,94 Eigenschwere, enthält 12,1 Prozente Ammoniak. Die zu dem Versuche nöthige Ammoniakmenge von 429,14 würde also in 3,547 Theilen einer solchen Flüssigkeit enthalten seyn.

Nehmen wir die At. Gew. als Grane, so ergiebt sich für den Weinstein das Gewicht von 9 Unzen 7 Drachmen und 23 Gran; für das flüssige Aetzammonium das Gewicht von 7 Unzen 5 Drachmen und 10 Gran.

Nach

Nach dieſem Verhältniſſe wurden beide Stoffe vermiſcht, und in einem Mixturglaſe während einiger Minuten ſtark geſchüttelt. Die Temperatur des Gemiſches hatte ſich nur unbedeutend erhöht, der Cremor tartari war aber ſchon in dieſer kurzen Zeit völlig aufgelöſt, und die Flüſſigkeit nur durch weinſteinſauren Kalk trübe. Wahrſcheinlich war auch dieſes Urſache, daß das Ammoniak noch geringe vorherrſchte, und nur durch Zuſatz von 5½ Drachmen Cremor tartari abgeſtumpft werden konnte. Nachdem völlig ſo die Flüſſigkeit neutral gemacht, ward dieſelbe zur Abſcheidung des weinſteinſauren Kalks einige Tage hingeſtellt, dann filtrirt und das bereits kryſtalliniſch niedergefallene Salz mit Waſſer aufgelöſt und dieſes der erſtern Flüſſigkeit hinzugegeben. Sämmtliche klare Flüſſigkeit wurde dann in einem weiten, unten flachen, Zuckerhafen mit Weingeiſt von 85 % übergoſſen. Die Bildung der Kryſtalle fing bald an, dauerte aber noch lange fort, weshalb dann auch die erſten Kryſtalle, welche ſich durch eine beſonders ſchöne, regelmäßige, vierſeitige Säulenform auszeichneten, nur erſt nach vier Wochen geſammelt wurden. Die von den Kryſtallen abgetrennte Lauge wurde wie früher behandelt, und ſo nach und nach alles Salz kryſtalliniſch ohne Anwendung des Feuers abgeſchieden. —